

Fe,Cr基合金地下層によるCo/Cu多層膜の積層界面平坦性制御と磁気抵抗効果に関する研究)

著者	高橋 大輔
号	2796
発行年	2001
URL	http://hdl.handle.net/10097/8069

氏 名	たか はし だい すけ
授 与 学 位	高 橋 大 輔
学位授与年月日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成 14 年 3 月 25 日
研究科、専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
指 導 教 官	Fe, Cr 基合金下地層による Co/Cu 多層膜の積層界面
論 文 審 査 員	平坦性制御と磁気抵抗効果に関する研究
	東北大学教授 高橋 研
	主査 東北大学教授 高橋 研 東北大学教授 荒井 賢一
	東北大学教授 庭野 道夫 東北大学助教授 角田 匡清

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

本章では、Co/Cu 多層膜における巨大磁気抵抗 (GMR) 効果と磁気特性および積層構造の相関について、その研究経緯と問題点から、本研究の展開について概説している。

GMR 多層膜は、室温で大きな磁気抵抗変化率 (MR 比) を示すことから、これまで数多くの研究がなされてきた。その結果、大きな MR 比を得るには、積層界面の平坦性を向上させ、零磁界における磁性層磁化の反平行配列の割合を増加させることが重要であるとわかっている。当研究室においては、①成膜雰囲気中に酸素を添加し積層界面の荒れを抑える、②Fe₈₂Si₁₈ 下地層を用いて多層膜の面内結晶粒径を増大させる、という二つの方法で、共に積層界面の平坦性が向上し、MR 比が増大することがすでにわかっている。しかし、酸素添加による積層界面の平坦化は、耐熱性に問題があり、応用上不向きな方法である。一方、Fe₈₂Si₁₈ 下地層による多層膜の面内結晶粒径増大の方法は、耐熱性が良好であり、スピンバルブ GMR 膜などの実用的な積層膜に応用できる可能性がある。しかし、Fe₈₂Si₁₈ 下地層による面内結晶粒径増大のメカニズムは明らかとなっておらず、また、積層界面の平坦性は未だ不十分であり、さらなる積層界面平坦性の向上が望まれる。そのため、Fe₈₂Si₁₈ 下地層上での多層膜の面内結晶粒径を増大するメカニズムを解明し、その効果を得るために必要な下地層の特性や、プロセス条件を把握する必要がある。また、下地層が薄膜の初期成長過程、ならびに積層膜成長過程に及ぼす影響を詳細に検討することにより、薄膜研究全般における微細構造制御の指針に対して、有益な知見が得られると考えられる。

そこで本研究では、Co/Cu 多層膜において、面内結晶粒径の増大による多層膜の積層界面平坦性の制御をするために、Fe₈₂Si₁₈ 下地層上に作製した面内結晶粒径増大のメカニズムを解明し、高耐熱性、高 MR 比の多層膜を作製するための指針を示すことを本研究の目的とした。

第2章 実験方法

本章では、本研究で用いた Co/Cu 多層膜の成膜方法、ならびに構造解析、磁気測定法に関して記述している。多層膜の MR 比は、零磁界付近での最大抵抗率、 ρ_0 、および測定装置の最大印加磁界 13 kOe での抵抗率、 $\rho_{13\text{kOe}}$ を用いて次式により求めている。

$$MR \text{ ratio} = \frac{\Delta\rho}{\rho_{13\text{kOe}}} = \frac{\rho_0 - \rho_{13\text{kOe}}}{\rho_{13\text{kOe}}} \quad (1)$$

第3章 $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ 下地層上に作製された Co/Cu 多層膜における薄膜成長過程

本章では、 $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ 下地層上に作製された Co/Cu 多層膜における薄膜成長過程を検討することにより、多層膜の面内結晶粒径増大のメカニズムについて記述している。

Fig. 1 に MR 比および $1 \cdot M_r/M_s$ の $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ 下地層組成依存性を示す。Fe 下地層の場合では 5 % 程度の MR 比しか示さないが、Si 濃度を増やすと、MR 比は急激に増大し、16 at% で 40 % になり極大をとる。しかしながら、Si 濃度を 21 at% まで増やすと、MR 比は 20 % 程度まで半減し、その後の Si 濃度の増加に対して MR 比は緩やかに増加していき、Si 下地層で MR 比は 26 % となる。一方、 $1 \cdot M_r/M_s$ は、Si 濃度 16~18 at% で極大値を取り、下地層の組成に対する MR 比の変化によく対応する。このことは下地層の最適組成においては、零磁界における磁性層磁化の反平行配列の割合が増加したため、スピン依存散乱の割合が増加したことを意味する。

Fig. 2 に面内結晶粒径および二乗平均粗さの $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ 下地層組成依存性を示す。二乗平均粗さは 6~7 Å でほぼ一定であるのに対し、面内結晶粒径は Si 濃度 16 at% で 650 Å の極大を取り、MR 比、 $1 \cdot M_r/M_s$ の変化によく対応している。このことから $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ 下地層の Si 濃度の増加に伴う、多層膜の MR 比の増大は、面内結晶粒径の増大に伴う、積層界面の平坦性の向上に因る

多層膜の面内結晶粒径の増大が下地層の構造に起因している可能性があるため、X 線回折法により $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ 単層膜の構造の同定をおこなった。その結果、Si 濃度 0~18 at% では bcc 構造である Fe 固溶体であり、面内結晶粒径が減少した 21 at% 以上では Fe 固溶体ではなくなることがわかった。このため、面内結晶粒径の増大は、bcc 固溶体下地層上で起きていることがわかる。

多層膜の結晶成長過程については、一般的にコラム状成長することが知られている。しかし STM による Fe および $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ 下地層上の多層膜の面内結晶粒径の観察から、面内結晶粒径は膜厚の増加と共に増大することが明らかとなった。これは多層膜のコラム状成長とは矛盾する結果である。この矛盾を解決するために、次のようなモデルを考案した。

多層膜においては、成膜時の膜厚増加に伴って、コラム状の結晶粒子同士が積層構造を保ったまま再結晶し、面内結晶粒径を増大する。このとき、積層構造が崩れないためには、コラム間の結晶方位が揃っている必要があり、この結晶方位の整理

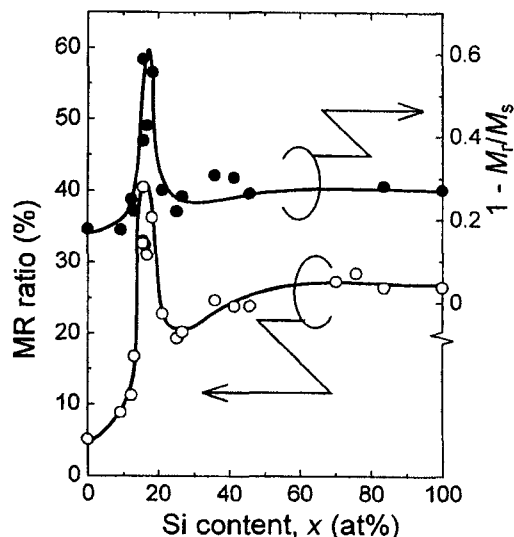


Fig. 1 MR 比および $1 \cdot M_r/M_s$ の $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ 下地層組成依存性

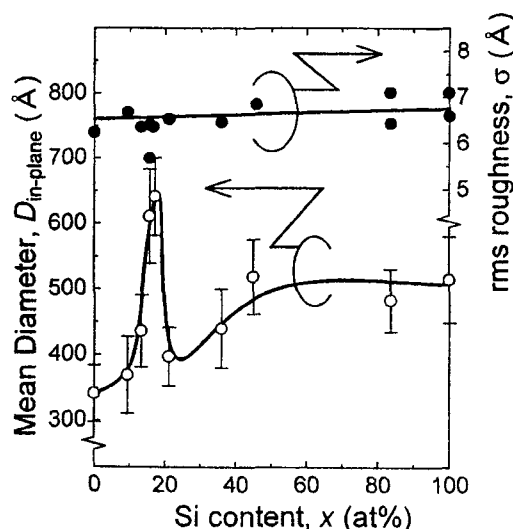


Fig. 2 面内結晶粒径および二乗平均粗さの $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ 下地層組成依存性

は、下地層と Co 初期層との結合エネルギーが弱いときに起き、強いときには阻害されてしまう。Fe と $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ 下地層とでは、この結合エネルギーが異なっているために、面内結晶粒径の大きさに差があらわれたと考えられる。

これを実証するために、Fe 下地層および $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ 下地層上の多層膜について、*in-situ* IR 熱処理による面内結晶粒径の変化を検討した。その結果、 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ 下地層上の多層膜においてのみ、*in-situ* IR 熱処理による面内結晶粒径の増大がみられた。このことから $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ 下地層による多層膜の面内結晶粒径の増大は、下地層と Co 初期層間の結合力が弱く、膜厚の増加に対してコラム間の結合が起きやすくなっているためであることが明らかとなった。

第4章 シリサイド系下地層を用いた Co/Cu 多層膜の構造と巨大磁気抵抗効果

本章では、シリサイド系下地層上の多層膜中の Si の挙動について検討している。

Si 基板上の多層膜では Si が膜中に拡散し、面内結晶粒径を増大させていることから、Si の界面活性効果についてその可能性を検討した。SIMS による分析では、 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ 下地層上の多層膜中に Si は検出されなかった。また、Ta-Si および Cu-Si 下地層上の多層膜においては、Si 組成の変化に対して MR 比に変化はほとんどみられなかった。以上の事から Si の界面活性効果が多層膜の面内結晶粒径増大の主要因でないことが明らかとなった。

第5章 BCC 合金下地層上に作製した Co/Cu 多層膜の構造と巨大磁気抵抗効果

本章では、多層膜の面内結晶粒径の増大が bcc 固溶体下地層の組成の変化によってもたらされたことに着目し、Fe-Ge、Cr-Ni、Cr-Fe などの bcc 固溶体構造を有する Fe, Cr 基合金を下地層とした多層膜の積層構造と巨大磁気抵抗効果について検討している。

$\text{Fe}_{100-x}\text{Ge}_x$ 下地層について多層膜の構造と巨大磁気抵抗効果を検討した結果、Ge 濃度 $x = 18\text{at}\%$ で MR 比が極大を示した。このとき、 $1 \cdot M_r/M_s$ も同様に極大をとり、多層膜の面内結晶粒径は増大した。 $\text{Fe}_{100-x}\text{Ge}_x$ 単層膜の構造は Ge 濃度 18at% まで bcc 構造の Fe 固溶体であった。これらの結果は $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ 下地層の場合と同様である。

同じく、bcc 構造をとる Cr 系合金の $\text{Cr}_{100-x}\text{Ni}_x$ 、 $\text{Cr}_{100-x}(\text{NiFe})_x$ 、 $\text{Cr}_{100-x}\text{Fe}_x$ 、 $\text{Cr}_{100-x}\text{Mo}_x$ 下地層上の多層膜の構造と巨大磁気抵抗効果について検討した。その結果、どの合金系においても bcc 構造の固溶体下地層上で、多層膜の面内結晶粒径が増大し、MR 比が向上した。

そこで、下地層が bcc 固溶体構造を有している場合について、下地層の表面エネルギー、 γ_s と、下地層と Co 層間の界面エネルギー、 $\gamma_{\text{SL}}^{\text{Co}}$ を算出し、これらが多層膜の GMR 効果に及ぼす影響について検討した。Fig. 3 に $\gamma_s - \gamma_{\text{SL}}^{\text{Co}}$ に対する MR 比の変化を種々の固溶体下地層上の多層膜について示す。これより、 $\gamma_s - \gamma_{\text{SL}}^{\text{Co}} = 2.0 \text{ J/m}^2$ 付近で MR 比が最大となることがわかる。この値はちょうど Co の融点での表面エネルギーと同じである。この 2.0 よりも $\gamma_s - \gamma_{\text{SL}}^{\text{Co}}$ が小さい場合には濡れ性が悪く、荒れた積層界面となってしまう。一方、2.0 よりも大きい場合には、濡れ性は良くなるが、下地層と初期 Co 層との結合エネルギーが大きすぎるために面内結晶粒径の増大が阻害され、積層

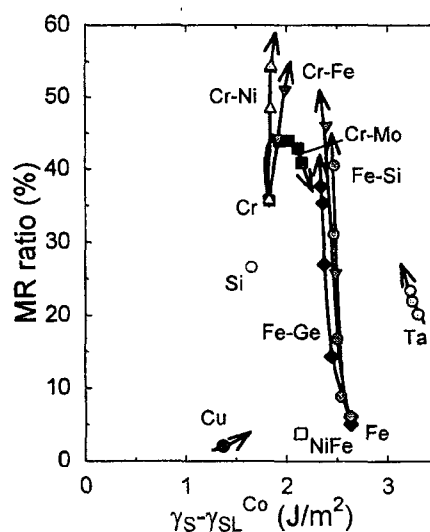


Fig. 3 種々の固溶体下地層上の多層膜における $\gamma_s - \gamma_{\text{SL}}^{\text{Co}}$ に対する MR 比の変化

界面の平坦性は劣化する。このことは、多層膜において積層界面の平坦性を向上させるには、初期層の濡れ性を良好にすることだけでは不十分であり、下地層と Co 初期層との間における表面・界面エネルギーを制御することが必要であることを示している。

以上の結果より、 $\text{Fe}_{82}\text{Ge}_{18}$ 、 $\text{Cr}_{90}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Cr}_{80}\text{Fe}_{20}$ などの下地層においても、多層膜の面内結晶粒径が増大し、積層界面の平坦性が向上するため、磁気抵抗変化率が室温で最大 55% まで増大することを見出した。そして、この現象が下地層の表面エネルギーならびに Co 層との界面エネルギーの変化に因ることを明らかにした。

第6章 多層積層膜の GMR 効果の耐熱性向上に関する検討

本章では面内結晶粒径を増大させた多層膜の巨大磁気抵抗効果の耐熱性について検討している。その結果、本研究で新たに見出した $\text{Cr}_{90}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Cr}_{80}\text{Fe}_{20}$ 下地層を用いた多層膜では、300℃の熱処理後においても 50% 以上の磁気抵抗変化率を維持することを示した。さらに、本下地層と成膜後の加熱処理プロセスの組み合わせによって、膜厚 200 Å 程度の非常に薄い多層膜においても、磁気抵抗効果の耐熱性向上が可能であることを示した。これは、耐熱性向上が多層膜の面内結晶粒径増大に因ることを意味している。

第7章 結論

本章では本研究で得られた結論を総括している。

Co/Cu 多層膜の結晶成長過程についての検討、および種々の Fe,Cr 基合金下地層上に作製された多層膜についての検討から、多層膜の結晶成長過程と下地層と Co 層との間における表面・界面エネルギーとの相関を明確にした。これは下地層の最適化による積層膜の構造制御の指針を与えるものである。さらに、多層膜の積層界面平坦性の向上と巨大磁気抵抗効果の熱安定性の向上を両立させることに成功した。

審査結果の要旨

Co/Cu 多層膜の巨大磁気抵抗効果においては、下地層材料を変化させると、多層膜の磁気抵抗変化率が大きく変化することが知られている。特に $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ 下地層を用いた場合、多層膜の面内結晶粒径の増大により積層界面の平坦性が向上し、磁気抵抗変化率が増加するが、そのメカニズムは未だ明らかでない。著者は、 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ を始めとする、Fe,Cr 基合金下地層が Co/Cu 多層膜の積層界面の平坦化に及ぼす効果について検討し、多層膜の結晶成長過程と、下地層と Co 層との間における表面・界面エネルギーとの相関を明らかにした。その結果、多層膜の積層界面平坦性の制御と巨大磁気抵抗効果の耐熱性の向上を実現した。本論文はその研究成果についてまとめたもので、全文 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では、本研究で用いた多層膜の成膜方法ならびに構造解析・磁気測定法に関して記述している。

第 3 章では、Fe-Si 下地層上の多層膜の結晶成長過程について検討している。その結果、 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ 下地層上の多層膜では、成膜時の膜厚増加に伴って、コラム状の結晶粒子同士が積層構造を保ったまま再結晶し、面内結晶粒径を増大させることを明らかにした。これは薄膜工学上極めて有用な知見である。

第 4 章では、シリサイド系下地層上の多層膜中の Si の挙動について検討し、Si の界面活性効果が多層膜の面内結晶粒径増大の主要因でないことを明らかにしている。

第 5 章では、bcc 固溶体構造を有する Fe,Cr 基合金を下地層とした多層膜の積層構造と巨大磁気抵抗効果について検討した結果、 $\text{Fe}_{82}\text{Ge}_{18}$ 、 $\text{Cr}_{90}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Cr}_{80}\text{Fe}_{20}$ 等の下地層においても、多層膜の面内結晶粒径が約 650 Å まで増大するため、磁気抵抗変化率が室温で 55% まで増大することを見出している。さらに、この現象が下地層の表面エネルギーならびに Co 層との界面エネルギーの変化に因ることを明らかにしており、下地層による積層膜の構造制御に関して、極めて重要な材料学的指針を与えている。

第 6 章では、面内結晶粒径を増大させた多層膜の巨大磁気抵抗効果の耐熱性について検討している。その結果、本研究で新たに見出した $\text{Cr}_{90}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Cr}_{80}\text{Fe}_{20}$ 下地層を用いた多層膜では、300℃の熱処理後においても 50% 以上の磁気抵抗変化率を維持することを示した。さらに、本下地層と成膜後の加熱処理プロセスの組み合わせによって、膜厚 200 Å 程度の非常に薄い多層膜においても、磁気抵抗効果の耐熱性向上が可能であることを示し、耐熱性向上が粒径増大に因ることを明らかにしている。これは薄膜デバイス形成上、非常に有益な知見である。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、Co/Cu 多層膜の結晶成長過程と、下地層と Co 層との間における表面・界面エネルギーとの相関を明確化し、下地層の最適化による積層膜の構造制御の指針を与え、多層膜の積層界面平坦性の向上と巨大磁気抵抗効果の熱安定性の向上を両立させることに成功したものであり、薄膜工学、並びに磁気物性工学等の電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。